

# アダマンタン環を主鎖に有する 半脂環式ポリベンゾオキサゾールの合成と性質

神奈川県工大工 三枝康男・高澤秀生

Tel: 046-291-3114, Fax: 046-242-8760, E-mail: saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

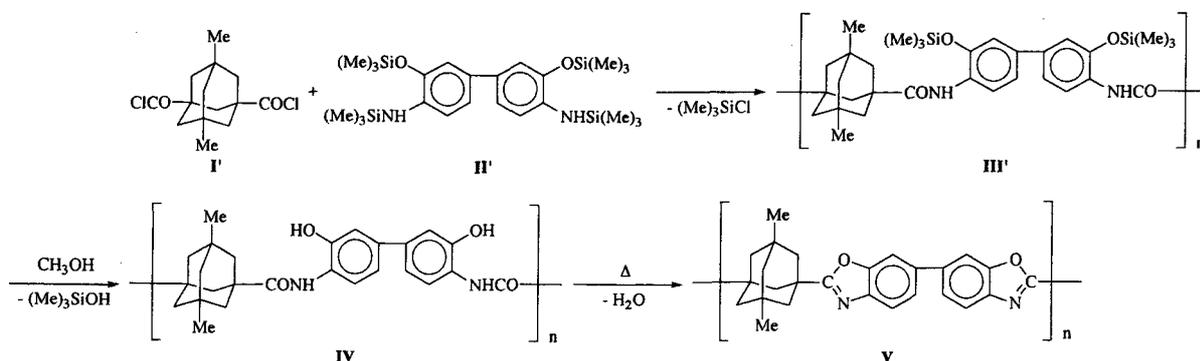
## 要旨

耐熱性を有する低誘電率高分子素材の開発を目的として、5,7-ジメチルアダマンタン-1,3-ジカルボン酸を一成分とする半脂環式ポリベンゾオキサゾールの合成について検討した。ジカルボン酸を対応する酸クロリドに、コモノマーとなる4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルを対応するN,N',O,O'-テトラ(トリメチルシリル)化合物に誘導してそれぞれ活性化することにより、これらの低温溶液重縮合から1.05 dL/gまでの高い還元粘度を有するポリベンゾオキサゾールの前駆体、ポリアミドアルコールの合成に成功した。ポリベンゾオキサゾールへの変換(脱水環化)は、前駆体フィルムを窒素雰囲気下、300°Cで加熱処理することにより行った。その過程をIRで追跡した結果、20時間の熱処理でポリベンゾオキサゾールへ完全に転化されたことが確認された。脂環式構造を有するにもかかわらず、ポリベンゾオキサゾールフィルムは耐熱性(DT<sub>5</sub>/DT<sub>10</sub>/RW<sub>500</sub>=520°C、531°C、98% (窒素雰囲気下))、機械特性(引っ張り強度/破断伸び/引っ張り弾性率=110 MPa/6%/3.3 GPa)ともに優れ、屈折率(1.614)から算出された誘電率も2.866と低かった。

## 1. 緒言

近年のコンピュータ、携帯電話などに例示される電子機器の著しい進展に伴い、耐熱性を有する低誘電率高分子素材の開発が強く求められている。高分子の低誘電率を達成する具体的方法として、1) 高分子構造中にモル分極率の小さなフッ素を導入する、2) ポリマーの密度を小さくする、すなわち、芳香環を嵩高い脂環で置き替えて自由空間を大きくする、3) ポリマー構造中から極性基を極力排除する、などが挙げられる。現在多用されているポリイミドの誘電率は3.5付近であり、将来の高速・大容量化に要求される2.5以下を満たしていない。

本研究では、ポリベンゾオキサゾールの優れた耐熱性に着目して、これらの分子設計指針をもとに、5,7-ジメチルアダマンタン-1,3-ジカルボン酸 (I) を一成分とする、耐熱性且つ低誘電率の期待される半脂環式ポリベンゾオキサゾール (V) の合成について検討した。



## 2. 実験および結果と考察

## 2-1. 原料および活性モノマーの合成

5,7-ジメチルアダマンタン-1,3-ジカルボン酸**I**は新日鐵化学（株）よりご提供いただき、メタノールから再結晶して使用した。mp 270-272°C。対応する酸クロリド**I'**は、触媒量のDMF存在下、**I**を過剰の塩化チオニル中で環流して合成した。精製収率83%。bp 151-152°C/4 mmHg。mp 56.5-58.5°C。

4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル (**II**) は、市販品をそのまま使用した。対応する*N,N',O,O'*-テトラ(トリメチルシリル)化合物<sup>1)</sup>**II'**は、トリエチルアミンの存在下、**II**とトリメチルシリルクロリドをTHF中で反応させて合成した。精製収率70%。bp 213-215°C/3 mmHg (Lit.<sup>1)</sup> bp 140-150°C/0.1 Torr)。mp 78-84°C。

## 2-2. ポリマーの合成

ポリベンゾオキサゾール**V**およびポリアミドアルコール前駆体 (**IV**) の合成は、その順にジカルボン酸**I**とビス(*o*-アミノフェノール)**II**を縮合剤兼溶媒にポリリン酸 (PPA) またはEaton試薬 (PPMA) を用いて反応させる直接重縮合、活性化された酸クロリド**I'**と**II**を溶媒に非プロトン性極性溶媒 (DMAc、HMPA、NMPなど) またはクロロホルムを用いて反応させる低温溶液重縮合により行った。これらの重合では、反応条件 (温度、時間、溶媒など) を詳細に検討したが、後者の方法から低収率で低粘度の前駆体ポリマー**IV**を得るに留まった (Table I)。

**Table I** Synthesis of Adamantane-Containing Semi-Alicyclic Polybenzoxazole **V**

Run	Monomers		Reaction Conditions <sup>a)</sup>		Polymer	
	Acid	Aminophenol	Solvent	Temp. / Time °C/h	Yield %	$\eta_{red}$ <sup>b)</sup> dL/g
1	<b>I</b>	<b>II</b>	PPA	140/24→200/24	- <sup>c)</sup>	-
2	<b>I</b>	<b>II</b>	PPMA	140/48	- <sup>c)</sup>	-
3	<b>I'</b>	<b>II</b>	DMAc	0-r.t./20	67 <sup>d)</sup>	0.08
4	<b>I'</b>	<b>II'</b>	DMAc	0-r.t./20	109 <sup>d)</sup>	1.05
5	<b>I'</b>	<b>II'</b>	HMPA	0-r.t./20	102 <sup>d)</sup>	0.67
6	<b>I'</b>	<b>II'</b>	NMP	0-r.t./20	99 <sup>d)</sup>	0.80
7	<b>I'</b>	<b>II'</b>	Chloroform	0-r.t./20	66 <sup>d)</sup>	0.24

<sup>a)</sup> Polymerization was carried out with each monomer (1 mmol) in the solvent (5 g or 4 mL) under nitrogen.

<sup>b)</sup> Reduced viscosity was measured at a polymer concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

<sup>c)</sup> No polymer was obtained.

<sup>d)</sup> The yield of the corresponding polyamic alcohol **IV**.

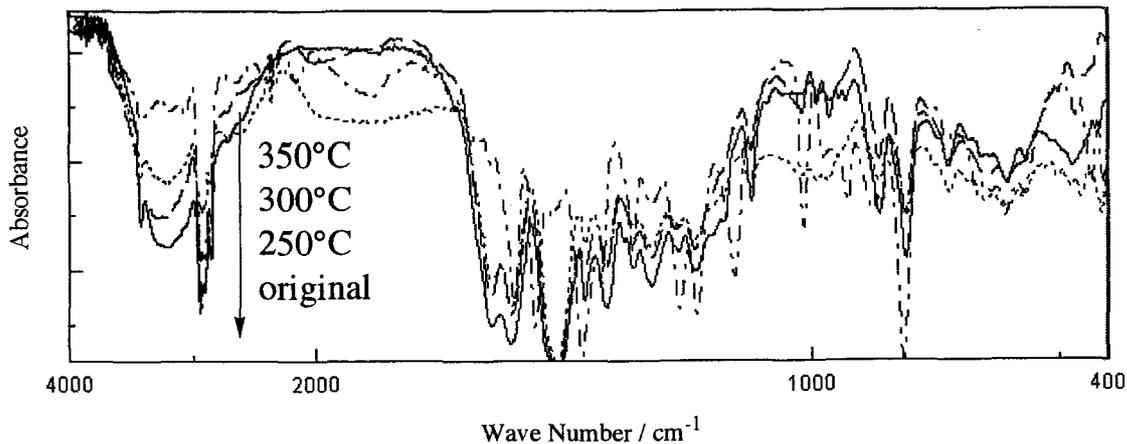
これに対し、どちらも活性化された酸クロリド**I'**とシリル化モノマー**II'**を用いた低温溶液重縮合からは、定量的な収率で0.6 dL/g以上の高い還元粘度をもつポリアミドアルコール前駆体**IV**を合成することに成功した (Table I)。

## 2-3. ポリアミドアルコール前駆体のポリベンゾオキサゾールへの変換

ポリアミドアルコール前駆体**IV**からポリベンゾオキサゾール**V**への変換 (脱水環化) は、DMAc溶液からキャストして作成した前駆体フィルムを、加熱処理することによって行った。

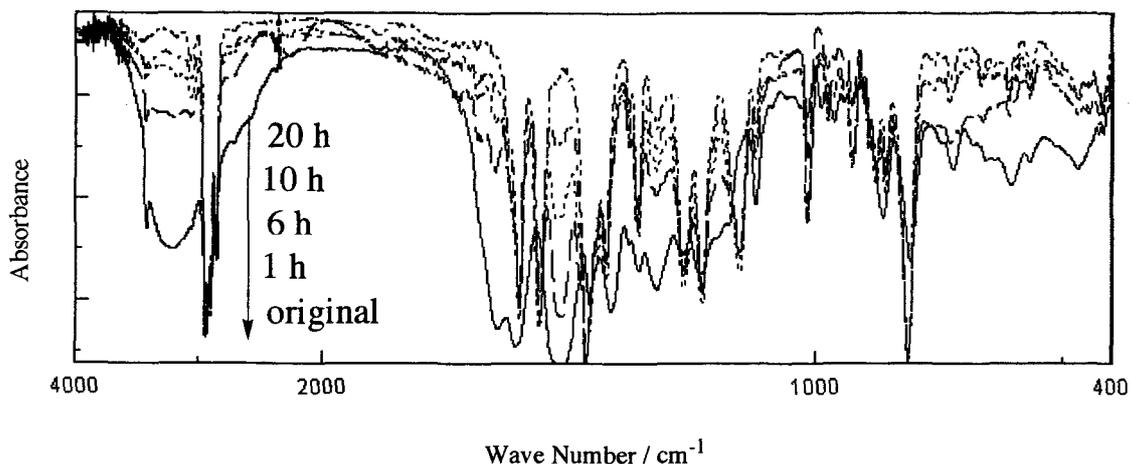
まず、脱水環化温度を見積もるために、TG (昇温速度10K/min、窒素雰囲気下) を用いて前駆体フ

フィルムをそれぞれ250、300、350°Cまで昇温し、IRの変化を調べた (Fig. 1)。その結果、次の事実が判明した。1)250°Cまでの昇温では、ポリアミドアルコールIVに特徴的な3420 (NH)、3200 (OH)、1650  $\text{cm}^{-1}$  (アミドC=O) の吸収にほとんど変化が見られない、2)300°Cまでの昇温では、これらの吸収に明確な減少が認められる、3)350°Cまでの昇温では、これらの吸収は著しく減少するものの、1750  $\text{cm}^{-1}$ 付近に帰属不明な新たな吸収が出現する。以上の事実から、脱水環化温度は300°Cが適当であると判断した。



**Fig. 1** IR spectra of polyamic alcohol IV after heating at a heating rate of 10K/min up to 250, 300, and 350°C.

次に、熱処理温度を300°Cと一定にし、処理時間を変えてIRの変化を追跡した (Fig. 2)。その結果、処理時間が長くなるほど上記の特性吸収は減少し、20時間の熱処理で完全に消失したことから、IR的にポリベンゾオキサゾールVへ転化されたことが確認された。



**Fig. 2** Change in IR spectra of polyamic alcohol IV after heat-treatment at 300°C for prescribed period.

#### 2-4. ポリベンゾオキサゾールの性質

ポリベンゾオキサゾールフィルムVの窒素雰囲気下における5%重量減少温度、10%重量減少温度、500°Cにおける重量残存率は、その順に520°C、531°C、98%であり (Table II)、本ポリマーが脂環

式構造（アダマンタン環）を有するにもかかわらず、極めて高い耐熱性を有することがわかった。

また、フィルムの引っ張り強度、破断伸び、引っ張り弾性率は、その順に110 MPa、6 %、3.3 GPaと求まり（Table II）、本フィルムが極めて優れた機械特性を有することも明らかとなった。

アッペ屈折計を用いて測定された屈折率は1.614であり、この値から算出された屈折率は2.866と、予期したように低かった。

**Table II** Thermal, Mechanical, Optical, and Dielectric Properties of Adamantane-Containing Semi-Alicyclic Polybenzoxazole V

Thermal Properties				Mechanical Properties			Optical Property	Dielectric Property
DT <sub>5</sub> <sup>a)</sup>	DT <sub>10</sub> <sup>b)</sup>	RW <sub>500</sub> <sup>c)</sup>	RW <sub>700</sub> <sup>d)</sup>	Tensile Strength	Elongation at Break	Tensile Modulus	Refractive Index	Dielectric Constant
°C	°C	%	%	MPa	%	GPa	<i>n</i>	$\epsilon$ (opt.)
520	531	98	39	110	6	3.3	1.614	2.866

a) A 5%-weight-loss temperature determined by TG at a heating rate of 10K/min under nitrogen.

b) A 10%-weight-loss temperature.

c) Residual weight at 500°C.

d) Residual weight at 700°C.

e) Estimated from the refractive index value.

なお、ポリベンゾオキサゾールVが濃硫酸、メタンスルホン酸などの強酸以外の溶媒に溶解しないのに対して、ポリアミドアルコール前駆体IVは、DMAc、DMF、DMSO、NMPなどの非プロトン性極性溶媒にも溶解した。

### 3. 結論

5,7-ジメチルアダマンタン-1,3-ジカルボン酸を酸クロリドに、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルをトリメチルシリル化合物に誘導してそれぞれ活性化することにより、1.05 dL/gまでの高い還元粘度を有するポリベンゾオキサゾールの前駆体を合成することに合成に成功した。ポリアミドアルコール前駆体フィルムを窒素雰囲気下、300°Cで20時間加熱処理することによって、ポリベンゾオキサゾールへ完全に転化されたことがIRから確かめられた。アダマンタン環を有する半脂環式ポリベンゾオキサゾールフィルムは極めて優れた耐熱性、機械特性を示し、その誘電率も予想したように低かった。

### 参考文献

1) Y. Maruyama, Y. Oisgi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 2305 (1988).